

(11)Publication number : 2003-181299

(43)Date of publication of application : 02.07.2003

(51)Int.Cl.

B01J 35/02
B01J 21/06
B01J 37/02
B01J 37/08
C09D 5/00
C09D183/04
C09D185/00

(21)Application number : 2001-389657

(71)Applicant : JFE STEEL KK
KAWASAKI STEEL METAL
PRODUCTS & ENGINEERING INC

(22)Date of filing : 21.12.2001

(72)Inventor : TAWARA TOMOYUKI
NAGAISHI HIROSHI

(54) PRODUCTION METHOD OF PHOTOCATALYST MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method of photocatalyst material which allows a photocatalyst layer to firmly adhere to base material and has excellent scratch resistance and weather resistance by using aqueous photocatalyst layer.

SOLUTION: Hydroxy groups and/or alkoxy groups existing on the surface of silicone-based resin which is applied on the base material and peroxy groups and/or hydroxy groups existing on the surface of photocatalyst particles in an aqueous photocatalyst coating solution are reacted at a temperature of the heat-resistant temperature or lower of the base material or the silicone resin and, further, UV-ray of wavelength ≤ 380 nm is applied thereto.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any

damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] While a pel oxo-radical applies the aqueosity photocatalyst coating solution which uses as an indispensable component the photocatalyst particle which exists in a particle front face to the front face of a silicone system resin layer established in the base material and forms a photocatalyst layer in it The hydroxyl group and/or alkoxy group of said silicone system resin layer front face, The manufacture approach of the photocatalyst object characterized by making the pel oxo-radical and/or hydroxyl group which exist in said aqueosity photocatalyst coating solution react, pasting up said silicone system resin layer and this photocatalyst layer, and wavelength irradiating ultraviolet rays 380nm or less after that at said photocatalyst layer.

[Claim 2] The manufacture approach of a photocatalyst object according to claim 1 that said drainage system photocatalyst coating solution is characterized by containing a titania system binder.

[Claim 3] The manufacture approach of the photocatalyst object characterized by heat-treating further the photocatalyst object manufactured by the approach according to claim 1 or 2.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention pastes up a photocatalyst layer on a base material firmly, and relates to the manufacture approach of a photocatalyst object of excelling in abrasion-proof nature and weatherability.

[0002]

[Description of the Prior Art] A photocatalyst function will be activated if light is irradiated, carries out oxidative degradation of the organic substance etc. by the reactive oxygen species generated on a front face, or discovers functions, such as antifouling and antifog, because a front face carries out hydrophilization. In recent years, from the rise of an antipollution measure, health and pleasure, and a clean intention, there are needs of environmental purification molded goods with functions, such as antibacterial, disinfection, and antifouling, and the product using a photocatalyst attracts attention. For the contamination-proof processing to the oil which is a principal component of city mold contamination on an outdoor-type way, minerals dust, carbon,

etc., the antifog processing for securing visibility, and an inside-of-a-house application, it can use broadly as health processing of antibacterial, disinfection, etc.

[0003] Although covering with the transparent membrane which maintains design nature as an approach of fixing a photocatalyst to base material front faces, such as resin, a metal, ceramics, and wood, is often performed, since the particle (a photocatalyst particle is called hereafter) which has photocatalyst functions, such as anatase mold titanium oxide, is lacking in film formation nature, in a photocatalyst coating solution, the binder of the silica which generally originates in the hydrolyzate of alkoxysilane, and/or a silicone system is added. Since the main solvent of this coating solution is an organic solvent, it is difficult for the paint film at the time of spreading to be unable to level easily, if the temperature and humidity at the time of an activity are not controlled, and to make a transparent membrane form. Moreover, since an acid is contained in this coating solution, the load to a facility is also large. Furthermore, there was a problem that the preservation stability in a cool place was short in 2 or 3 months. Then, a change in a water coating solution [consideration / workability and an environment] is desired.

[0004] Then, if titania system binders, such as amorphous titanium oxide originating in an orthochromatic titanic acid or peroxotitanic acid, are used for a photocatalyst coating solution, pH can use the water solution of a neutral region excluding an organic solvent, and since preservation stability is also still more stable to more than half a year and a long period of time in ordinary temperature, workability and handling will become easy. For example, on JP,2875993,B specifications, a hydrogen peroxide is added in the distributed solution of a titanium hydroxide and a titanic-acid ghost, peroxotitanic acid is compounded, and the manufacture approach of preparing the anatase distribution solution with which the pel oxo-radical was embellished is proposed by heat-treating this solution above 80 degrees C. However, if the first [an average of] particle diameter with high activity is grown up into a crystal 10-20nm or more in these anatase dispersion liquid, in order for most pel oxo-radicals to disappear in process of crystallization, it is difficult to make the photocatalyst layer which made this photocatalyst particle exist in high concentration form firmly at low temperature.

[0005] For example, the approach of covering a photocatalyst layer on hydrophobic front faces, such as a resin substrate, is proposed with the photocatalyst coating solution which contains the titania system binder of the amorphous titanium oxide originating in peroxotitanic acid in JP,2000-1668,A. That is, after covering the amorphous titanium oxide layer which becomes the resin substrate which carried out hydrophilization processing with the surfactant and/or the hydrophilization agent, or the hydrophilic organic giant molecule from peroxotitanic acid, the photocatalyst object which prepared the photocatalyst layer which consists of a photocatalyst particle and peroxotitanic acid is proposed. However, in order to cover the amorphous titanium oxide layer of an inorganic oxide directly to a resin substrate, it was easy to generate exfoliation and a crack in this coating layer rather than adhesion is enough, and when a photocatalyst particle was made to exist in a photocatalyst layer further at high concentration, in about 100-degree C low temperature treatment, this particle was not fully fixed, but there was a problem that membranes could not be formed firmly.

[0006] Moreover, the photocatalyst object which covers the photocatalyst layer which consists of a photocatalyst particle and peroxotitanic acid through the silicone system polymer layer which is a difficulty resolvability binder on a base material is proposed by JP,9-262481,A.

Although the publication concrete about the manufacture approach of this photocatalyst object is not carried out to this official report When a photocatalyst object is manufactured by applying the aqueous photocatalyst coating solution which becomes the hydrophobic silicone system resin layer generally stiffened from a photocatalyst particle and peroxotitanic acid, The adhesive strength of a silicone system resin layer and a photocatalyst layer was not enough, when it exfoliated from an interface or a surfactant remained in a photocatalyst layer further, the degrees of hardness of this photocatalyst layer ran short, and there was a problem of being easy to get damaged.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The photocatalyst particle to which, as for this invention, a pel oxo-radical exists in a front face in view of the above conventional techniques,

Or by using the aqueous photocatalyst coating solution containing the photocatalyst particle to which a peroxo-radical exists in a front face, and a titania system binder. By pasting up firmly the photocatalyst layer which made the photocatalyst particle exist in high concentration on a base material, and causing disassembly of the surfactant which irradiates further the light to which wavelength includes ultraviolet rays 380nm or less in this photocatalyst layer, and remains, and the condensation reaction of a peroxo-radical. It aims at offering the manufacture approach of a photocatalyst object of excelling in abrasion-proof nature and weatherability.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention person noted that the hydroxyl group (Ti-OH) or peroxo-radical contained in the peroxo-radical (Ti-OO-) which exists in a photocatalyst particle front face, the orthochromic titanous acid of a titania system binder, peroxotitanous acid, etc. showed high reactivity to functional groups, such as a hydroxyl group (Si-OH) of silicone system resin, and an alkoxy group (Si-OR; R is an alkyl group), and formed a chemical bond (-Si-O-Ti-). That is, this invention is making the hydroxyl group and/or alkoxy group which exist in the silicone system resin front face covered to the base material react at the temperature below the heat-resistant temperature of a base material or silicone system resin, and pastes up a photocatalyst layer on a base material firmly through silicone system resin.

[0009] Moreover, this invention person noted that a hydroxyl group (Ti-OH) changed to a peroxo-radical (Ti-OO-) easily by making a hydrogen peroxide act on titanium oxide. This invention namely, by embellishing with a peroxo-radical the photocatalyst particle front face in the solution grown up to the particle size which shows high activity. Since the photocatalyst particle under covering absorbs energy, such as heat or ultraviolet rays, carries out a chemical bond to particles or a titania system binder firmly and is fixed. Also in the case of the photocatalyst layer which made [many] the abundance ratio of a photocatalyst particle, in order to raise activity, the coat which is excellent in low temperature at abrasion-proof nature can be formed.

[0010] Furthermore, this invention person by a hydroxyl group's being activated by said photocatalyst layer because wavelength irradiates ultraviolet rays 250nm or less, and activating a peroxo-radical by irradiating ultraviolet rays 380nm or less. Organic [the amount of / which remains in a photocatalyst layer] noted being able to carry out decomposition removal efficiently by the ozone generated in that a condensation reaction is promoted, the active oxygen generated with a photocatalyst, ultraviolet-rays energy, and ultraviolet rays with a wavelength of 240nm or less. Namely, this invention is that wavelength irradiates ultraviolet rays 380nm or less at this photocatalyst layer. By that eburnation advances by the condensation reaction of the hydroxyl group in a photocatalyst layer, and a peroxo-radical, the active oxygen generated with a photocatalyst, ultraviolet-rays energy, and the ozone generated in ultraviolet rays. When the decomposition removal for organic of the surfactant which remains in a photocatalyst layer takes place to coincidence, the photocatalyst [which can also bear an outdoor use] layer which it was precise, was hard and was excellent in abrasion-proof nature can form in a short time. At this time, since an eburnation reaction is usually slower than disassembly of the organic substance, such as a surfactant, heat treatment can also perform eburnation after disassembly of the organic substance by UV irradiation.

[0011] Namely, while a peroxo-radical applies the aqueous photocatalyst coating solution which uses as an indispensable component the photocatalyst particle which exists in a particle front face to the front face of a silicone system resin layer established in the base material and forms a photocatalyst layer in it, this invention. The hydroxyl group and/or alkoxy group of said silicone system resin layer front face, The peroxo-radical and/or hydroxyl group which exist in said aqueous photocatalyst coating solution are made to react. Said silicone system resin layer and this photocatalyst layer are pasted up, and it is the manufacture approach of the photocatalyst object characterized by wavelength irradiating ultraviolet rays 380nm or less at said photocatalyst layer after that. Here, as for said aqueous photocatalyst coating solution, it is desirable to contain a titania system binder. Moreover, it is desirable to heat-treat further the photocatalyst object manufactured by said approach.

[0012]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained further below at a detail. Drawing 1 is

the sectional view showing an example of the photocatalyst object of this invention. The photocatalyst object 1 is the laminating structure which has the photocatalyst layer 4 which contains a photocatalyst particle or a photocatalyst particle, and a titania system binder in one front face of a base material 2 on the external surface of the silicone system resin layer 3 and this silicone system resin layer 3. Drawing 2 is the sectional view showing other examples of the photocatalyst object of this invention. The photocatalyst object 1 is the laminating structure which has the photocatalyst layer 4 which contains a photocatalyst particle or a photocatalyst particle, and a titania system binder on the external surface of the primer layer 5 and this primer layer 5 in one front face of a base material 2 at the external surface of the silicone system resin layer 3 and this silicone system resin layer 3.

[0013] Although the base materials used for [base material] this invention are organic materials, such as resin, such as metallic materials, such as inorganic materials, such as ceramics, a tile, concrete, glass, and brick, aluminum, stainless steel, a galvanized steel sheet, a chemical conversion steel plate, and a paint steel plate, an acrylic, and a polycarbonate, and wood, they are not limited to especially these. Although the configurations of a base material are a block, a plate, a sheet, a film, and structure material, they are not limited to especially these. Moreover, the magnitude of a base material and especially thickness are not limited.

[0014] Although the silicone system resin used for [silicone system resin] this invention is silicone resin, a giant-molecule distribution silica, and organic inorganic hybrid resin, it is not limited to especially these. For this silicone system resin, a mineral constituent is SiO_2 . Since a crack when the last attainment degree of hardness covers a photocatalyst layer with conversion in the outermost layer by the pencil degree of hardness more than 20 mass % as it is more than H can be prevented and the resistance over the oxidation activity of a photocatalyst improves, it is desirable.

[0015] Silicone resin is a polymer of a hydrolysis nature monomer shown with the following structure expression.

$\text{X}_n \text{Si}(\text{OR})_{4-n} \text{X}$ is the denaturation alkyl group which introduced the organic functional group represented by aryl groups, such as alkyl groups, such as a methyl group, and a phenyl group, and gamma-glycidioxyalkyl group. X of a monomer may be the same and may differ. Installation of a denaturation alkyl group plays the reaction or the compatibility-ized role with organic resin of a base material, for example, since, as for toughness and polyester denaturation, flexibility, drying, and epoxy denaturation give flexibility and glossiness to silicone resin in alkyd denaturation, chemical resistance, adhesion, and acrylic denaturation can be suitably chosen according to the purpose. OR is the alkoxy group of the carbon numbers 1-8 of hydrolysis nature. For example, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, an isopropoxy group, a butoxy radical, etc. are mentioned. It hydrolyzes, and an alkoxy group turns into a hydroxyl group, and forms a polymer by the dealcoholization reaction and dehydration. n is 0, 1, 2, or 3.

[0016] The degree of hardness of this silicone resin is discovered by the siloxane molecular structure unit of 4 organic-functions alkoxysilane, and flexibility is given per siloxane molecular structure of 2 and 3 organic-functions alkoxysilane. Although this silicone resin shows hydrophobicity or water repellence to the indifferent water, a hydrophilic property can also be made to discover by arranging many hydroxyl groups (Si-OH) on this resin front face. For example, it is desirable that the siloxane molecular structure unit of 4 organic-functions alkoxysilane in silicone resin is more than 80 mol %, and it is more than 90 mol % more preferably.

[0017] A macromolecule distribution silica distributes organic macromolecules, such as a polyethylene glycol, in the silicone resin matrix which uses the siloxane molecular structure unit of said 4 organic-functions alkoxysilane as a principal component, and flexibility is given.

[0018] Organic inorganic hybrid resin is the copolymer of said silicone resin and organic resin, the copolymer of aquosity silicate and aquosity organic resin, etc. For example, the former is the copolymer made to construct a bridge with silicone resin through alkoxysilane with the alkoxy group which is a functionality side chain about the organic resin which introduced the alkoxy silyl radical etc. Organic inorganic hybrid resin dissolves silicone resin with a silanol group in a radical polymerization nature vinyl monomer, and the emulsion coating which carried out the emulsion

polymerization and which was compounded under existence of a surface active agent can be used for it.

[0019] In silicone system resin, the molecular weight of the copolymer of an alkoxysilane polymer or an alkoxysilane polymer, and organic resin is not especially limited, although it is 200–20000 and is 500–5000 preferably in the mass average molecular weight of polystyrene conversion. Moreover, the alkoxysilane which has the alkoxy group which is a functionality side chain as a cross linking agent in this silicone system resin, the metal-containing organic compound which contains Zn, aluminum, Sn, Co, Zr, etc. as curing agents, a halogenation boron compound, etc. may be blended.

[0020] Moreover, as an extending agent, inorganic oxide particles, such as a silica sol and alumina sol, can be blended, or a surfactant and a silica sol can be blended with silicone system resin as an antistatic agent. In order to protect a base material from the oxidation of a photocatalyst, 0.1 micrometers or more are sufficient as the thickness of a silicone system resin layer, but in order to secure the reinforcement of a silicone system resin layer in the case of resin with a soft base material etc., its 1 micrometers or more are desirable, and it is 2 micrometers or more more preferably. An upper limit is about 10 micrometers.

[0021] When the adhesion of a silicone system resin layer and a base material is bad, as shown in drawing 2, it is desirable to form the primer layer 5 in base material 2 front face, or to carry out atmospheric pressure plasma treatment, corona discharge treatment, and UV irradiation with a wavelength of 185nm or less to base material 2 front face. A primer is used in consideration of affinity with a base material from the primer which uses acrylic resin, an epoxy resin, acrylic silicon resin, etc. as base resin, choosing it suitably. The thickness of a primer layer has desirable 0.05 micrometers or more, and it is 0.1–5 micrometers more preferably.

[0022] The photocatalyst layer of [photocatalyst layer] this invention is a layer formed in the silicone system resin layer front face covered to the base material with the aqueous photocatalyst coating solution containing the titania system binder of the amorphous titanium oxide originating in the photocatalyst particle to which a peroxo-radical exists in a particle front face or the photocatalyst particle to which a peroxo-radical exists in a particle front face, an orthochromatic titanic acid, peroxotitanic acid, etc. As for the thickness of a photocatalyst layer, it is desirable that it is 0.05–1.0 micrometers.

[0023] as what any are sufficient as it as long as the photocatalyst particle used for this invention generates active oxygen by light-receiving and shows photocatalyst activity, and answers ultraviolet radiation -- BIRUKKAITO or the anatase mold TiO_2 , ZnO , and SrTiO_3 etc. -- as what answers the light, an oxygen deficiency, the thing which doped [transition-metals-] or doped [nitrogen-] can be illustrated to the photocatalyst which answers said ultraviolet radiation. Although especially these are not limited, the thing of the gestalt which can exist as a sol solution preferably distributed in water is good.

[0024] The mean particle diameter of a photocatalyst particle has desirable 5–200nm, and it is 10–100nm more preferably. In less than 5nm, a band gap may increase according to a quantum size effect, it may exceed 200nm, and the transparency of a photocatalyst layer and the dispersibility in the inside of a photocatalyst coating solution may fall then. Although the sol solution which the photocatalyst particle whose mean particle diameter is 10–100nm distributed heat-treats the solution containing the hydrolyzate of an orthochromatic titanic acid, peroxotitanic acid, and a titanium alkoxide etc. above 80 degrees C in the case of for example, anatase mold titanium oxide or is obtained by carrying out hydrothermal processing of the titanium salt water solutions, such as sulfuric-acid titanium, at 110–200 degrees C using pressure equipments, such as an autoclave, it is not limited to especially these. If a crystal is grown up to the particle size which shows high activity although a peroxo-radical can be made to remain on a photocatalyst particle front face according to adjustment conditions when peroxotitanic acid is used as a start raw material, most peroxo-radicals on the front face of a particle will usually disappear. As an approach of introducing a peroxo-radical into this particle front face, the hydroxyl group of a photocatalyst particle front face is changed to a peroxo-radical by adding hydrogen peroxide solution. Since a sol solution changes from translucent white to light yellow at this time, generation of a peroxo-radical can check visually. As an addition of

hydrogen peroxide solution, 0.1–10 mols are desirable to one mol of titanium oxide, and it is 0.5–5 mols more preferably. if this approach is used -- high -- even if it makes high concentration contain an activity photocatalyst particle in a photocatalyst layer, it becomes possible to obtain a strong coat, and use of a still cheaper titanium oxide sol also becomes possible.

[0025] Although titania system binders are the hydrolyzates of an orthochromatic titanic acid, peroxotitanic acid, and a titanium alkoxide, or such mixture, they are not limited to especially these. Hydrolysis / dialysis processing of the orthochromatic titanic acid can be carried out, and it can obtain titanium salting in liquid, such as sulfuric-acid titanium. Peroxotitanic acid can be dissolved in hydrogen peroxide solution, and can obtain the hydroxylation titanium obtained [alkoxide / aqueous ammonia processing or / titanium] by hydrolyzing in a titanium chloride. Among titania system binders, its reactivity with the hydroxyl group of silicone system resin and an alkoxy group is high, and since peroxotitanic acid is further excellent also in film formation nature, it is desirable.

[0026] An aquosity photocatalyst coating solution can mix the photocatalyst sol solution and titania system binder solution with which the photocatalyst sol with which the pel oxo-radical was embellished, or the pel oxo-radical was embellished at a rate of arbitration, and can be prepared. The loadings of a photocatalyst particle have desirable 0.1 – 10 mass % to an aquosity photocatalyst coating solution, and are 0.5 to 5 mass % more preferably. Moreover, when it contains a titania system binder, the loadings have desirable 0.05 – 5 mass % to an aquosity photocatalyst coating solution, and are 0.2 to 2 mass % more preferably. In a photocatalyst layer, when improvement in acid resisting, a hydrophilic property, and electrification prevention is required, a silica component can be added at this photocatalyst coating solution. Colloidal silica can be added as a silica component, it is a silicic anhydride with few [it is desirable and] impurities, and particle size and especially a configuration are not limited. Moreover, when it is required to make the wettability to a silicone system resin layer improve, a surfactant and/or alcohol may be blended.

[0027] Although an anionic surface active agent, a cationic surface active agent, an amphoteric surface active agent, a nonionic surface active agent, a silicone surface active agent, and a fluorine surface active agent can be used, a surface active agent exists in stability in a photocatalyst coating solution, and especially if the surface tension of a water solution is reduced by little addition, it will not be limited. For example, a moisturizing effect is given to a photocatalyst layer, in order to carry out oxidative degradation of the part for organic at the process of UV irradiation processing and to generate a silanol group, if the polyether denaturation silicone of the low molecular weight which is a silicone surfactant is used. As loadings, more than 0.02 mass % is desirable to a coating solution, and it is 0.05 to 2 mass % more preferably.

[0028] Although a methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, a sec-butanol, t-butanol, ethylene glycol, a polyethylene glycol, polyvinyl alcohol, a glycerol, etc. can be used, alcohol will not be limited especially if it exists in stability in a photocatalyst coating solution. As loadings, more than 5 mass % is desirable to a coating solution, and it is ten to 30 mass % more preferably.

[0029] The manufacture approach of the photocatalyst object of [manufacture approach of photocatalyst object] this invention The hydroxyl group and/or alkoxy group which exist in the silicone system resin layer front face covered to the base material, The hydroxyl group and/or pel oxo-radical which are contained in an aquosity photocatalyst coating solution by making it react below at the heat-resistant temperature of a base material or silicone system resin A chemical bond is formed by the interface of a silicone system resin layer and a photocatalyst layer, and a photocatalyst layer is firmly pasted up on a base material through a silicone system resin layer.

[0030] Although spreading of silicone system plastic paint is good by all of general approaches, such as a DIP, a roll, a spray, and a screen, a spray is suitable when a base material is large-sized in being an anomaly. A substrate may be heated in that case. Moreover, before applying silicone system plastic paint, a primer is applied to a base material, or atmospheric pressure plasma treatment, corona discharge treatment, and ultraviolet rays with a wavelength of 185nm

or less are irradiated on a base material front face, and the adhesive property of a base material and silicone system resin may be raised.

[0031] In order to make a hydroxyl group and/or an alkoxy group exist in the front face of a silicone system resin layer, it is desirable to make it not stiffen this silicone system resin layer completely. If hardening of silicone system resin is advanced too much, a surface hydroxyl group and/or a surface alkoxy group may be consumed by crosslinking reaction, and may decrease, and adhesive strength with a photocatalyst layer may decline. For example, JIS after applying silicone system plastic paint In the front face of the silicone system resin of the semi-hardening specified to K5400-1990, it is checked from an ESCA spectrum Fig. (drawing 3) that a hydroxyl group and/or an alkoxy group exist, and the adhesive strength of a silicone system resin layer and a photocatalyst layer becomes powerful. Moreover, when a functional group needs to be insufficient for a silicone system resin layer front face and it is necessary to raise adhesive strength, a functional group can also be introduced into a silicone system resin layer front face by irradiating atmospheric pressure plasma treatment, corona discharge treatment or far ultraviolet rays with a wavelength of 185nm or less, and vacuum ultraviolet radiation on this resin layer front face.

[0032] Although spreading of an aqueous photocatalyst coating solution is good by all of general approaches, such as a DIP, a roll, a spray, and a screen, a spray is suitable when a base material is large-sized in being an anomaly. A substrate may be heated in that case. Since the viscosity of this aqueous photocatalyst coating solution is low, the pneumatic pressure of a spray is 9.81 N/cm² at gage pressure. It can atomize, if it is above, and it becomes easy to carry out homogeneity covering of the base material. Especially these are not limited although 500 degrees C or less are generally 50-300 degrees C preferably although the hydroxyl group and alkoxy group which exist in a silicone system resin layer front face, and the hydroxyl group and/or peroxo-radical in an aqueous photocatalyst coating solution are made to react below at the heat-resistant temperature of a base material or silicone system resin after applying an aqueous photocatalyst coating solution, and there should just be 10 minutes or more of reaction time. Moreover, when processing temperature is 100-200 degrees C or less, it is desirable for organic [the amount of / resulting from a surfactant etc.] to tend to remain, and to irradiate ultraviolet rays at this photocatalyst layer.

[0033] If ultraviolet rays are irradiated at this photocatalyst layer, the hydroxyl group and peroxo-radical which remain in a photocatalyst layer will be activated, and a photocatalyst layer will carry out eburnation by the condensation reaction. And since the decomposition removal for organic of the surfactant which remains in a photocatalyst layer takes place to coincidence by the ozone generated in the active oxygen generated with a photocatalyst, this ultraviolet-rays energy, and ultraviolet rays with a wavelength of 240nm or less, The photocatalyst [which can also bear an outdoor use] layer which it was precise, was hard and was excellent in abrasion-proof nature is formed. Moreover, since the hydroxyl group which remains to the interface of a photocatalyst layer and silicone system resin, a peroxo-radical, and an alkoxy group are also activated and a chemical bond is formed of a condensation reaction, adhesion of a photocatalyst layer also improves. Although 380nm or less of the wavelength of ultraviolet rays is sufficient, abrasion-proof nature can be discovered by irradiating ultraviolet rays 315nm or less preferably in a short time. Since an eburnation reaction is usually slower than disassembly of the organic substance, such as a surfactant, in order to make abrasion-proof nature more reliable at this time, a curing period may be prepared or you may heat-treat after UV irradiation.

[0034] That wavelength should just be what emits ultraviolet rays 380nm or less, although the light sources of ultraviolet rays are a germicidal-lamp [with large reinforcement / with sufficient radiant efficiency], high-pressure mercury lamp, desirable low-pressure mercury lamp, and desirable excimer lamp, a black light lamp, etc., they are not limited to especially these. Although, as for the excimer lamp of XeCl, 313nm and discharge gas emit [a germicidal lamp] 308nm ultraviolet rays in 254nm and a high-pressure mercury lamp, a low-pressure mercury lamp is 185nm, discharge gas KrCl, Xe₂, Kr₂, and Ar₂ to 254nm others. Since an excimer lamp emits wavelength (222nm, 172nm, 146nm, and 126nm) of ultraviolet rays, respectively, it can generate ozone. When ozone is not needed at this time, it is good for inert gas, such as nitrogen, to

permute an ambient atmosphere. In addition, ultraviolet rays may contain the light of different wavelength.

[0035] After carrying out UV irradiation of the photocatalyst layer, it is desirable to heat-treat this photocatalyst object further. By heat-treating, eburnation of the part which the organic substance, such as a surfactant, decomposed by the UV irradiation of a photocatalyst layer, and became porous can be restored and carried out. As for heat treatment temperature, it is desirable that it is below the heat-resistant temperature of a base material and silicone system resin, and, in the case of acrylic resin, its 50-90 degrees C are specifically desirable, and it is 70-80 degrees C more preferably. Heat treatment time amount has 10 - 120 desirable minutes, and it is 20 - 60 minutes more preferably.

[0036]

[Example] Next, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples.

(Aquosity photocatalyst coating solution) 50g (Made in a Photocatalyst Lab: AT-amorphous and 1.7 mass %) of peroxotitanic acid solutions which are an amorphous titanium oxide binder was mixed in the titanium oxide sol solution which added to anatase mold titanium oxide sol (Made in Photocatalyst Lab: AT-01 and 3.48 mass %) 100g 10g, and carried out peroxidation of the hydrogen peroxide solution of 30 mass % to it, and concentration was adjusted to it at 1 mass %. Furthermore, 0.2 mass % addition of a silicone surface active agent (the product made from big KEMI, BYK348) was done.

[0037] (Example 1) The spray coating cloth of the organic inorganic hybrid plastic paint (the Dainippon Ink make, Geotech) of an emulsion is carried out to the acrylic resin plate from which ultraviolet rays (254nm:5 mW/cm² and 185nm:2 mW/cm²) were irradiated for 10 minutes with the low-pressure mercury lamp (USHIO, INC. make), and the contamination of the organic substance was removed, and it was made to dry until it became semi-hardening at 50 degrees C. Subsequently, the spray coating cloth of said aquosity photocatalyst coating solution is carried out, and it heat-treated for 60 minutes and was made to harden at 80 degrees C after desiccation. Furthermore, ultraviolet rays (254nm:5 mW/cm² and 185nm:2 mW/cm²) were irradiated for 10 minutes with the low-pressure mercury lamp, and the transparent photocatalyst plate was obtained. At this time, the thickness of 5 micrometers and a photocatalyst layer of the thickness of a silicone system resin layer was 0.1 micrometers. It measured and the approach of carrying out the following estimated the property of this photocatalyst object. A result is shown in Table 1.

[0038] (Example 2) In the example 1, the silicone coating (the product made from size Japanese ****, run DEKKUSU PS) of an alcoholic solvent was used instead of the organic inorganic hybrid plastic paint of an emulsion, and the transparent photocatalyst plate was obtained by the same approach as an example 1 except having carried out exposure processing of the ultraviolet rays (254nm:5 mW/cm² and 185nm:2 mW/cm²) for this silicone resin front face for 10 minutes with the low-pressure mercury lamp further. At this time, the thickness of 5 micrometers and a photocatalyst layer of the thickness of a silicone system resin layer was 0.1 micrometers. The property of a photocatalyst object is shown in Table 1.

[0039] (Example 3) In the example 1, the transparent photocatalyst plate was obtained by the same approach as an example 1 instead of the peroxotitanic acid solution of the amorphous titanium oxide contained in an aquosity photocatalyst coating solution except having used the orthochromatic titanic-acid solution (Nihon Parkerizing Co., Ltd. make and PAL titanium 5610L). At this time, the thickness of 5 micrometers and a photocatalyst layer of the thickness of a silicone system resin layer was 0.1 micrometers. The property of a photocatalyst object is shown in Table 1.

[0040] (Example 4) In the example 1, the transparent photocatalyst plate was obtained by the same approach as an example 1 except using only the distributed sol (Product made from TAO, DTA100) of the anatase mold titanium oxide particle embellished with the pel oxo-radical as an aquosity photocatalyst coating solution. At this time, the thickness of 5 micrometers and a photocatalyst layer of the thickness of a silicone system resin layer was 0.1 micrometers. The property of a photocatalyst object is shown in Table 1.

[0041] (Example 5) In the example 1, the transparent photocatalyst object was acquired by the same approach as an example 1 except having irradiated the black light lamp (365nm:10 mW/cm²) for 120 minutes instead of the low-pressure mercury lamp at the photocatalyst layer. At this time, the thickness of 5 micrometers and a photocatalyst layer of the thickness of a silicone system resin layer was 0.1 micrometers. The property of a photocatalyst object is shown in Table 1.

[0042] (Example 6) The spray coating cloth of the organic inorganic hybrid plastic paint (the Dainippon Ink make, Geotech) of an emulsion is carried out to the acrylic resin plate from which ultraviolet rays (254nm:5 mW/cm² and 185nm:2 mW/cm²) were irradiated for 10 minutes with the low-pressure mercury lamp (USHIO, INC. make), and the contamination of the organic substance was removed, and it was made to dry until it became semi-hardening at 50 degrees C. Subsequently, carried out the spray coating cloth of said aqueous photocatalyst coating solution, irradiate ultraviolet rays (365nm:10 mW/cm²) for 10 minutes with a black light lamp, and made the surfactant disassemble after desiccation, and heat-treat for 60 minutes, it was made to harden at 80 more degrees C, and the transparent photocatalyst plate was obtained. At this time, the thickness of 5 micrometers and a photocatalyst layer of the thickness of a silicone system resin layer was 0.1 micrometers. The property of a photocatalyst object is shown in Table 1.

[0043] (Example 1 of a comparison) In the example 1, the transparent photocatalyst plate was obtained by the same approach as an example 1 except having used the aqueous photocatalyst coating solution which used the titanium oxide sol which does not carry out peroxidation. At this time, the thickness of 5 micrometers and a photocatalyst layer of the thickness of a silicone system resin layer was 0.1 micrometers. The property of a photocatalyst object is shown in Table 1.

[0044] (Example 2 of a comparison) In the example 1, the transparent photocatalyst plate was obtained by the same approach as an example 1 except not irradiating a low-pressure mercury lamp at a photocatalyst layer. At this time, the thickness of 5 micrometers and a photocatalyst layer of the thickness of a silicone system resin layer was 0.1 micrometers. The property of a photocatalyst object is shown in Table 1.

[0045] (Example 3 of a comparison) The spray coating cloth of the coating constituent which did 0.2 mass % addition of a silicone surface active agent (the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, KF640) was carried out to the peroxotitanic acid solution (Product made from the Tanaka Imprint, PTA: solid content concentration 0.85 mass %) to the acrylic resin plate which carried out corona discharge treatment, and the amorphous titanium oxide layer was prepared. Subsequently, the spray coating cloth of the coating solution which carried out 0.2 mass % addition of the silicone surface active agent (the product made from big KEMI, BYK348), and obtained it was carried out, after desiccation, it heat-treats in the aqueous photocatalyst coating solution (Product made from the Tanaka Imprint, TPX: solid content concentration 0.85 mass %) which mixed the peroxotitanic acid solution with the anatase mold titanium oxide sol for 60 minutes, it was stiffened at 80 degrees C, and the transparency resin plate which covered the photocatalyst was obtained. At this time, the thickness of 0.2 micrometers and a photocatalyst layer of the thickness of an amorphous titanium oxide layer was 0.1 micrometers. The property of a photocatalyst object is shown in Table 1.

[0046] (Example 4 of a comparison) The spray coating cloth of the silicone resin constituent (the product made from size Japanese ****, run DEKKUSU PS) of an alcoholic solvent is carried out to the acrylic resin plate which carried out corona discharge, after making it dry until it becomes a tack free-lancer at a room temperature, at 80 degrees C, it heat-treated for 120 minutes and full hardening was carried out. Subsequently, carried out the spray coating cloth of the coating solution obtained by the aqueous photocatalyst coating solution (Product made from the Tanaka Imprint, TPX: solid content concentration 0.85 mass %) which mixed the peroxotitanic acid solution with the anatase mold titanium oxide sol by carrying out 0.2 mass % addition of the silicone surface active agent (the product made from big KEMI, BYK348), and heat-treat for 60 minutes, it was made to harden at 80 degrees C after desiccation, and the transparency resin plate covered with the photocatalyst was obtained. At this time, the thickness of 3 micrometers

and a photocatalyst layer of the thickness of a silicone system resin layer was 0.1 micrometers. The property of a photocatalyst object is shown in Table 1.

[0047] [Boiling water resistance] JIS The squares cellophane tape trial (the 100 squares) based on K5400-8.20 (common coating trial) estimated. That is, after 2-hour immersion, appearance observation was carried out and the squares friction test was further performed to the ion exchange water which boiled the specimen. The squares friction test stuck the cellophane tape on the squares of clearance spacing of 1mm, and a grid 100 for the end eye of the depth which reaches the go board of a specimen by the cutter, and twisted it to the approach of counting the number of the squares of the coat which remains in the specimen after removing this tape momentarily.

[0048] Visual observation was carried out and the appearance after hanging the load of 98.1kPa (1 kgf/cm²) on the [abrasion-proof nature I] specimen (100mmx100mm) and grinding against it length and each 50 width with the rear face of sponge TAWASHI was judged. The criterion made x the case where ** and five blemishes exceeded the case where O and a blemish are five or less pieces about the case where there is no blemish.

[0049] [Abrasion-proof nature] II JIS The abrasion resistant test based on K6902 (the thermosetting resin panel examining method) estimated. That is, the specimen (100mmx100mm) was installed in the sample base, this specimen top was rotated 100 times in the wear ring CS 17, 2.45 Ns of loads, and rotational-speed 60rpm, and the haze value before and behind a trial was measured. When a haze value was 0 - 5%, as for the judgment, O and 5 - 10% made super- ** x ** and 10%.

[0050] The [accelerated-weathering nature] due panel weather meter (the Suga Test Instruments Co., Ltd. make, DPWL-5R) was used, and the cycle of an exposure (60 degrees C, 2 hours, and illuminance 30 W/m²) and dew condensation (50 degrees C, 2 hours, dark place) with ultraviolet-rays fluorescence tubing was carried out till 1000 hours. The implementation front of the above-mentioned cycle trial, and after operation, the contact angle of a transparency resin plate, total light transmission, and a haze value (haze value) were measured by the following approach.

[0051] Black light blue fluorescence tubing is used for a [contact angle] specimen, and it is 0.5 mW/cm². After irradiating ultraviolet rays for 24 hours, 20micro liter dropping of the ion exchange water was carried out using the micro syringe, and three contact angles were measured for the waterdrop on a specimen in law using the image-processing type contact angle meter (the product made from Consonance Interface Science, CA-X).

[0052] Total transmittance and all [haze value (haze value)] light transmission, and a haze value are JIS. Based on K7105, it measured using the turbidity meter (the Nippon Denshoku Co., Ltd. make, NDH2000). A haze value is defined by the following type, whenever [cloudiness / of a transparency base material] is so large that a haze value is large, and it is shown that degradation is advancing.

a haze value (%) = luminous diffuse transmittance / all light transmission x -- 100 [0053]
[Table 1]

表1 樹脂板

試験体	耐沸騰水性		耐擦傷性Ⅰ	耐擦傷性Ⅱ	デューパネル促進耐候性試験					
	外観	基盤目 試験			全光線透過率(%)		ヘーズ値(%)		接触角θ(°)	
					初期	1000h	初期	1000h	初期	1000h
実施例1	異常なし	100/100	○	○	86.3	84.9	0.5	1.1	5.4	5.5
実施例2	異常なし	100/100	○	○	86.1	85.6	0.7	0.8	4.8	4.9
実施例3	異常なし	100/100	○	○	87.6	87.1	0.9	1.2	4.9	7.7
実施例4	異常なし	100/100	○	△	83.7	83.2	0.7	1.0	5.6	6.2
実施例5	異常なし	100/100	○	△	85.7	85.2	0.6	1.0	4.6	4.8
実施例6	異常なし	100/100	○	○	85.0	84.2	0.7	0.9	4.8	4.8
比較例1	異常なし	100/100	○	×	86.3	86.1	0.8	1.1	5.1	6.2
比較例2	異常なし	80/100	△	×	86.1	86.3	0.8	1.9	46.3	10.6
比較例3	白濁	80/100	×	×	89.1	83.3	2.1	18.8	19.0	20.6
比較例4	剥離	30/100	×	×	84.3	78.2	2.8	48.0	13.3	50.7

[0054]

[Effect of the Invention] This invention is the manufacture approach of a photocatalyst object of using an aqueous photocatalyst coating solution, pasting up a photocatalyst layer on a base material firmly, and excelling in abrasion-proof nature and weatherability. The acquired photocatalyst object can be used for a road product, the scene material of a roof and side-attachment-wall material, outer wall material, etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing one mode of the photocatalyst object of this invention.

[Drawing 2] It is the sectional view showing other modes of the photocatalyst object of this invention.

[Drawing 3] It is the ESCA spectrum Fig. of the alkoxy group of the silicone system resin front face at the time of the semi-hardening of the photocatalyst object of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Photocatalyst Object
- 2 Base Material

- 3 Silicone System Resin Layer
- 4 Photocatalyst Layer
- 5 Primer Layer

[Translation done.]

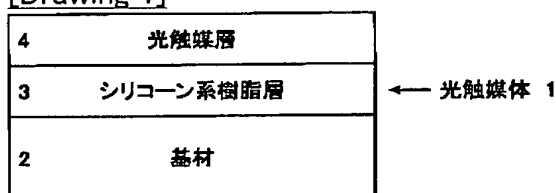
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

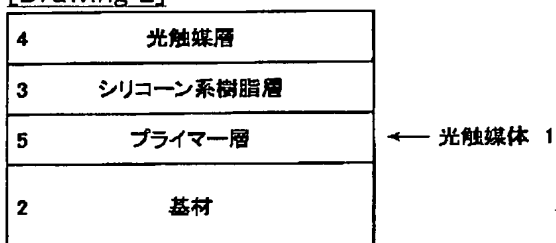
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

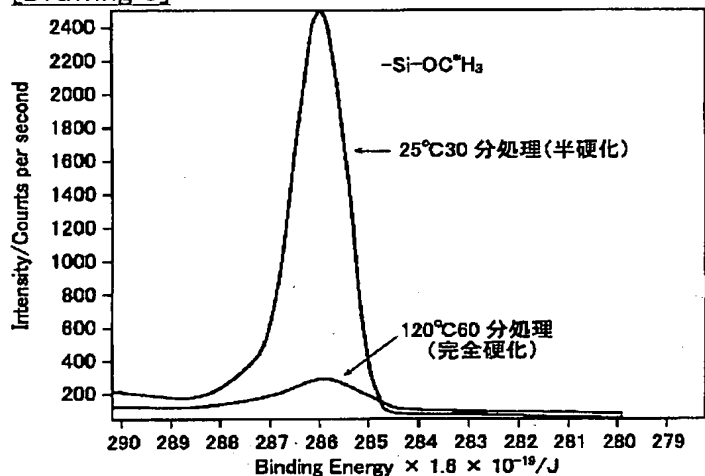
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



シリコン系樹脂表面のアルコキシ基(-OCH₃)の C1sESCA スペクトル

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-181299

(P2003-181299A)

(43) 公開日 平成15年7月2日 (2003.7.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 6 9
21/06		21/06	Z 4 J 0 3 8
37/02	3 0 1	37/02	3 0 1 E
37/08		37/08	
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	D
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-389657(P2001-389657)

(22) 出願日 平成13年12月21日 (2001.12.21)

(71) 出願人 000001258

J F E スチール株式会社

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

(71) 出願人 000200297

川鉄建材株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 田原 知之

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水性光触媒層を使用して、光触媒層を基材に強固に接着させ、耐擦傷性、耐候性に優れた光触媒体の製造方法の提供。

【解決手段】 基材に被覆したシリコン系樹脂表面に存在する水酸基および／またはアルコキシ基と、水性光触媒コーティング溶液中の光触媒粒子表面に存在するペルオキシ基および／または水酸基とを、基材またはシリコン系樹脂の耐熱温度以下で反応させ、さらに波長380nm以下の紫外線を照射する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材に設けられたシリコン系樹脂層の表面に、ペルオキシ基が粒子表面に存在する光触媒粒子を必須成分とする水性光触媒コーティング溶液を塗布し、光触媒層を形成すると共に、

前記シリコン系樹脂層表面の水酸基および／またはアルコキシ基と、前記水性光触媒コーティング溶液中に存在するペルオキシ基および／または水酸基とを反応させて、前記シリコン系樹脂層と該光触媒層とを接合させ、

その後、前記光触媒層に、波長が 380 nm 以下の紫外線を照射することを特徴とする光触媒体の製造方法。

【請求項 2】 前記水系光触媒コーティング溶液が、チタニア系バインダーを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の光触媒体の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の方法で製造された光触媒体をさらに熱処理することを特徴とする光触媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、光触媒層を基材に強固に接合させ、耐擦傷性、耐候性に優れる光触媒体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 光触媒機能とは光が照射されると活性化し、表面に生成する活性酸素種で有機物などを酸化分解したり、表面が親水化することで防汚、防曇等の機能を発現するものである。近年、公害対策や、健康、快適、清潔志向の高まりから、抗菌、消毒、防汚等の機能を持った環境浄化型製品のニーズがあり、光触媒を利用した製品が注目されている。屋外用途では、都市型汚染の主成分である油分、無機質塵埃、カーボン等に対する耐汚染処理や、視認性を確保するための防曇処理、屋内用途では、抗菌、消毒等の衛生処理として幅広く利用することができる。

【0003】 光触媒を樹脂、金属、セラミックス、木材などの基材表面に固定する方法として、意匠性を維持する透明膜で被覆することがよく行われるが、アナターゼ型酸化チタンなどの光触媒機能を有する粒子（以下、光触媒粒子と称する）は造膜性に乏しいことから、光触媒コーティング溶液の中には、一般にアルコキシシランの加水分解物に由来するシリカおよび／またはシリコン系のバインダーが添加される。該コーティング溶液の主溶媒は有機溶媒であるため、作業時の温湿度を制御しなければ塗布時の塗膜がレベリングしにくく、透明膜を形成させることは難しい。また、該コーティング溶液には酸が含まれるため、設備への負荷も大きい。さらに、冷暗所での保存安定性が 2、3 ヶ月で短いという問題があった。そこで、作業性および環境への配慮から、水性のコーティング溶液への切り替えが望まれている。

【0004】 そこで、光触媒コーティング溶液に、オルソチタン酸やペルオキシチタン酸に由来するアモルファス酸化チタンなどのチタニア系バインダーを利用すると、有機溶媒を含まず、pH が中性領域の水溶液が使用でき、さらに保存安定性も常温で半年以上と長期に安定であることから、作業性および取り扱いが容易となる。例えば、特許 2875993 号明細書には、チタン水酸化物、チタン酸化物の分散溶液に過酸化水素を添加してペルオキシチタン酸を合成し、該溶液を 80℃ 以上で熱処理することによりペルオキシ基が修飾されたアナターゼ分散溶液を調製する製造方法が提案されている。しかしながら、該アナターゼ分散液では、活性の高い平均一次粒子径を 10～20 nm 以上の結晶に成長させると、結晶化の過程でペルオキシ基の大部分が消滅してしまうため、該光触媒粒子を高濃度に存在させた光触媒層を低温で強固に成膜させることが難しい。

【0005】 例えば、特開 2000-1668 号公報には、ペルオキシチタン酸に由来するアモルファス酸化チタンのチタニア系バインダーを含む光触媒コーティング溶液により、樹脂基板などの疎水性表面に光触媒層を被覆する方法が提案されている。すなわち、界面活性剤および／または親水化剤、または親水性有機高分子により親水化処理した樹脂基板に、ペルオキシチタン酸からなるアモルファス酸化チタン層を被覆した後、光触媒粒子およびペルオキシチタン酸からなる光触媒層を設けた光触媒体が提案されている。しかしながら、無機酸化物のアモルファス酸化チタン層を樹脂基板に直接被覆するため、接着が十分ではなく、該コーティング層に剥離およびクラックが発生しやすく、さらに、光触媒粒子を高濃度に光触媒層に存在させた場合、100℃ 程度の低温処理では該粒子が十分に固定されず強固に成膜できないという問題があった。

【0006】 また、特開平 9-262481 号公報には、基材上に難分解性結着剤であるシリコン系ポリマー層を介して光触媒粒子とペルオキシチタン酸からなる光触媒層を被覆する光触媒体が提案されている。本公報には該光触媒体の製造方法について具体的な記載はされていないが、一般に硬化させた疎水性シリコン系樹脂層に、光触媒粒子とペルオキシチタン酸からなる水性光触媒コーティング溶液を塗布することにより光触媒体を製造した場合、シリコン系樹脂層と光触媒層の接着力が十分ではなく、界面から剥離したり、さらに光触媒層中に界面活性剤が残留することにより該光触媒層の硬度が不足し、傷つきやすいという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような従来技術に鑑みて、表面にペルオキシ基が存在する光触媒粒子、または表面にペルオキシ基が存在する光触媒粒子とチタニア系バインダーを含有する水性光触媒コーティング溶液を利用することにより、光触媒粒子を高濃

度に存在させた光触媒層を基材に強固に接着させ、さらに、該光触媒層に波長が380nm以下の紫外線を含む光を照射して残存する界面活性剤の分解およびペルオキシ基の縮合反応を起こすことにより、耐擦傷性、耐候性に優れた光触媒体の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、光触媒粒子表面に存在するペルオキシ基(Ti-O-O-)、チタニア系バインダーのオルソチタン酸、ペルオキシチタン酸などに含まれる水酸基(Ti-OH)またはペルオキシ基が、シリコン系樹脂の水酸基(Si-OH)およびアルコキシ基(Si-OR: Rはアルキル基)などの官能基に対して高い反応性を示し、化学結合(-Si-O-Ti-)を形成することに着目した。すなわち、本発明は、基材に被覆したシリコン系樹脂表面に存在する水酸基および/またはアルコキシ基を、基材またはシリコン系樹脂の耐熱温度以下の温度で反応させることで、光触媒層をシリコン系樹脂を介して基材に強固に接着したものである。

【0009】また本発明者は、酸化チタンに過酸化水素を作用させることにより、水酸基(Ti-OH)が容易にペルオキシ基(Ti-O-O-)に変化することに着目した。すなわち、本発明は、高活性を示す粒径まで成長させたゾル溶液中の光触媒粒子表面をペルオキシ基で修飾することにより、被覆中の光触媒粒子が熱または紫外線などのエネルギーを吸収して粒子同士またはチタニア系バインダーと強固に化学結合して固定されるため、活性を高めるために光触媒粒子の存在比を多くした光触媒層の場合でも、低温で耐擦傷性に優れた被膜を形成することができるものである。

【0010】さらに本発明者は、前記光触媒層に波長が250nm以下の紫外線を照射することで水酸基が活性化され、380nm以下の紫外線を照射することでペルオキシ基が活性化されることにより、縮合反応が促進されること、光触媒で発生する活性酸素、紫外線エネルギー、および波長240nm以下の紫外線で発生するオゾンにより、光触媒層に残留する有機分が効率よく分解除去できることに着目した。すなわち、本発明は、該光触媒層に波長が380nm以下の紫外線を照射することで、光触媒層中の水酸基およびペルオキシ基の縮合反応により緻密化が進行することと、光触媒で発生する活性酸素、紫外線エネルギー、および紫外線で発生するオゾンにより、光触媒層に残留する界面活性剤などの有機分の分解除去が同時に起こることにより、屋外使用にも耐えられる、緻密で硬く、耐擦傷性に優れた光触媒層が短時間で形成することができるものである。このとき、緻密化反応は界面活性剤などの有機物の分解よりも通常遅いため、紫外線照射による有機物の分解後に熱処理により緻密化を行うこともできる。

【0011】すなわち、本発明は、基材に設けられたシリコン系樹脂層の表面に、ペルオキシ基が粒子表面に存在する光触媒粒子を必須成分とする水性光触媒コーティング溶液を塗布し、光触媒層を形成すると共に、前記シリコン系樹脂層表面の水酸基および/またはアルコキシ基と、前記水性光触媒コーティング溶液中に存在するペルオキシ基および/または水酸基とを反応させて、前記シリコン系樹脂層と該光触媒層とを接着させ、その後、前記光触媒層に、波長が380nm以下の紫外線を照射することを特徴とする光触媒体の製造方法である。ここで、前記水性光触媒コーティング溶液は、チタニア系バインダーを含有することが好ましい。また、前記方法で製造された光触媒体をさらに熱処理することが好ましい。

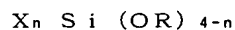
【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明をさらに詳細に説明する。図1は、本発明の光触媒体の一例を示す断面図である。光触媒体1は、基材2のひとつの表面に、シリコン系樹脂層3、該シリコン系樹脂層3の外面に、光触媒粒子または光触媒粒子とチタニア系バインダーとを含有する光触媒層4を有する積層構造体である。図2は、本発明の光触媒体の他の一例を示す断面図である。光触媒体1は、基材2のひとつの表面に、プライマー層5、該プライマー層5の外面にシリコン系樹脂層3、該シリコン系樹脂層3の外面に、光触媒粒子または光触媒粒子とチタニア系バインダーとを含有する光触媒層4を有する積層構造体である。

【0013】〔基材〕本発明に使用される基材は、セラミックス、タイル、コンクリート、ガラス、煉瓦などの無機材料、アルミニウム、ステンレス、メッキ鋼板、化成処理鋼板、塗装鋼板などの金属材料、アクリル、ポリカーボネートなどの樹脂、木材などの有機材料であるが、これらに特に限定されない。基材の形状は、ブロック、板、シート、フィルム、構造材であるが、これらに特に限定されない。また、基材の大きさ、厚さは、特に限定されない。

【0014】〔シリコン系樹脂〕本発明に使用されるシリコン系樹脂は、シリコン樹脂、高分子分散シリカ、有機無機ハイブリッド樹脂であるが、これらに特に限定されない。該シリコン系樹脂は、無機成分がSiO₂換算で20質量%以上、最終到達硬度が鉛筆硬度でH以上であると、最外層に光触媒層を被覆したときのクラックを防止でき、かつ、光触媒の酸化活性に対する耐性が向上するので好ましい。

【0015】シリコン樹脂は、下記構造式で示される加水分解性モノマーの重合体である。



Xはメチル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、γ-グリシドキシアルキル基に代表される有機官能基を導入した変性アルキル基である。モノマーのX

は同じものでもよく、異なるものでもよい。変性アルキル基の導入は、基材の有機樹脂との反応あるいは相溶化する役割を果たし、例えば、アルキッド変性は柔軟性と乾燥性、エポキシ変性は耐薬品性と密着性、アクリル変性は強靱性、ポリエステル変性は柔軟性と光沢性をシリコーン樹脂に付与するので、目的に合わせて適宜選択することができる。ORは加水分解性の炭素数1~8のアルコキシ基である。例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。アルコキシ基は加水分解されて水酸基となり、脱アルコール反応および脱水反応により重合体を形成する。nは0、1、2または3である。

【0016】該シリコーン樹脂の硬度は、4官能アルコキシシランのシロキサン分子構造単位により発現され、可とう性は2、3官能アルコキシシランのシロキサン分子構造単位で付与される。該シリコーン樹脂は通常水に対し疎水性または撥水性を示すが、該樹脂表面に水酸基(Si-OH)を多く配置することにより親水性を発現させることもできる。例えば、シリコーン樹脂中の4官能アルコキシシランのシロキサン分子構造単位が80モル%以上であることが好ましく、より好ましくは90モル%以上である。

【0017】高分子分散シリカは、前記4官能アルコキシシランのシロキサン分子構造単位を主成分とするシリコーン樹脂マトリックス中に、ポリエチレングリコール等の有機高分子を分散させて、可とう性が付与されたものである。

【0018】有機無機ハイブリッド樹脂は、前記シリコーン樹脂と有機樹脂との共重合体、水性シリケートと水性有機樹脂との共重合体などである。例えば、前者は、アルコキシシリル基を導入した有機樹脂を、官能性側鎖であるアルコキシ基を持つアルコキシシランなどを介して、シリコーン樹脂と架橋させた共重合体である。有機無機ハイブリッド樹脂は、シラノール基を持つシリコーン樹脂をラジカル重合性ビニルモノマーに溶解し、界面活性剤の存在下で乳化重合して合成したエマルジョン塗料なども使用できる。

【0019】シリコーン系樹脂において、アルコキシシラン重合体、またはアルコキシシラン重合体と有機樹脂との共重合体の分子量は、ポリスチレン換算の質量平均分子量で200~20000であり、好ましくは500~5000であるが、特に限定されない。また、該シリコーン系樹脂に、架橋剤として官能性側鎖であるアルコキシ基を持つアルコキシシラン、硬化剤としてZn、Al、Sn、Co、Zrなどを含有する含金属有機化合物、ハロゲン化硼素化合物などを配合してもよい。

【0020】また、シリコーン系樹脂に増量剤として、シリカゾルやアルミナゾルなどの無機酸化物粒子を配合したり、帯電防止剤として界面活性剤やシリカゾルを配合することができる。シリコーン系樹脂層の膜厚は、基

材を光触媒の酸化作用から保護するためには0.1 μ m以上でもよいが、基材が柔らかい樹脂などの場合には、シリコーン系樹脂層の強度を確保するために1 μ m以上が好ましく、より好ましくは2 μ m以上である。上限は10 μ m程度である。

【0021】シリコーン系樹脂層と基材との密着性が悪い場合には、図2に示すように、基材2表面にプライマー層5を設けたり、基材2表面に大気圧プラズマ処理、コロナ放電処理や、波長185nm以下の紫外線照射をするのが好ましい。プライマーは、基材との相性を考慮して、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アクリルシリコン樹脂などを主剤とするプライマーから、適宜選択して使用される。プライマー層の膜厚は0.05 μ m以上が好ましく、より好ましくは0.1~5 μ mである。

【0022】〔光触媒層〕本発明の光触媒層は、基材に被覆したシリコーン系樹脂層表面に、ペルオキシ基が粒子表面に存在する光触媒粒子、またはペルオキシ基が粒子表面に存在する光触媒粒子とオルソチタン酸および/またはペルオキシチタン酸などに由来するアモルファス酸化チタンのチタニア系バインダーを含む水性光触媒コーティング溶液により形成された層である。光触媒層の膜厚は0.05~1.0 μ mであることが好ましい。

【0023】本発明に使用される光触媒粒子は、受光により活性酸素を生成し光触媒活性を示すものであれば何れでもよく、紫外光に応答するものとしては、ブルッカイトまたはアナターゼ型TiO₂、ZnO、SrTiO₃など、可視光に応答するものとしては、前記紫外光に応答する光触媒に酸素欠損、遷移金属ドーブまたは窒素ドーブしたものなどが例示できる。これらは特に限定されないが、好ましくは水に分散したゾル溶液として存在できる形態のものがよい。

【0024】光触媒粒子の平均粒径は5~200nmが好ましく、より好ましくは10~100nmである。5nm未満では量子サイズ効果によりバンドギャップが増大し、200nmを超えては光触媒層の透明性および光触媒コーティング溶液中での分散性が低下することがある。平均粒径が10~100nmの光触媒粒子が分散したゾル溶液は、例えばアナターゼ型酸化チタンの場合、オルソチタン酸、ペルオキシチタン酸、チタンアルコキシドの加水分解物などを含む溶液を80℃以上で熱処理したり、硫酸チタンなどのチタン塩水溶液をオートクレーブなどの圧力装置を用いて110~200℃で水熱処理することで得られるが、これらに特に限定されない。ペルオキシチタン酸を出発原料とした場合は、調整条件により光触媒粒子表面にペルオキシ基を残存させることができるが、高活性を示す粒径まで結晶を成長させると、通常、粒子表面のペルオキシ基は殆ど消滅してしまう。該粒子表面にペルオキシ基を導入する方法としては、過酸化水素水を添加することにより、光触媒粒子表面の水酸基をペルオキシ基に変化させる。このとき、ゾ

ル溶液は半透明の白から淡黄色に変化するため、ペルオキシ基の生成が目視で確認できる。過酸化水素水の添加量としては、酸化チタン 1 モルに対し 0.1～10 モルが好ましく、より好ましくは 0.5～5 モルである。該方法を利用すると、高活性な光触媒粒子を高濃度に光触媒層に含有させても強い被膜を得ることが可能となり、さらに安価な酸化チタンゾルの利用も可能となる。

【0025】チタニア系バインダーは、オルソチタン酸、ペルオキシチタン酸、チタンアルコキシドの加水分解物、またはこれらの混合物などであるが、これらに特に限定されない。オルソチタン酸は、硫酸チタンなどのチタン塩溶液を加水分解・透析処理して得ることができる。ペルオキシチタン酸は、塩化チタンをアンモニア水処理またはチタンアルコキシドを加水分解して得られる水酸化チタンを過酸化水素水に溶解して得ることができる。チタニア系バインダーのうち、ペルオキシチタン酸はシリコーン系樹脂の水酸基およびアルコキシ基との反応性が高く、さらに造膜性にも優れているので好ましい。

【0026】水性光触媒コーティング溶液は、ペルオキシ基が修飾された光触媒ゾル、またはペルオキシ基が修飾された光触媒ゾル溶液とチタニア系バインダー溶液とを任意の割合で混合して調製することができる。光触媒粒子の配合量は、水性光触媒コーティング溶液に対し 0.1～10 質量%が好ましく、より好ましくは 0.5～5 質量%である。また、チタニア系バインダーを含有する場合にその配合量は、水性光触媒コーティング溶液に対し 0.05～5 質量%が好ましく、より好ましくは 0.2～2 質量%である。該光触媒コーティング溶液には、光触媒層に反射防止、親水性、帯電防止の向上が必要なときは、シリカ成分を添加することができる。シリカ成分としてはコロイダルシリカを添加することができ、好ましくは不純物が少ない無水珪酸であり、粒径および形状は特に限定されない。また、シリコーン系樹脂層に対する濡れ性を改善させることが必要なときは、界面活性剤および／またはアルコールを配合してもよい。

【0027】界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素界面活性剤を使用できるが、光触媒コーティング溶液中で安定に存在し、少量の添加で水溶液の表面張力を低下させるものであれば特に限定されない。例えば、シリコーン界面活性剤である低分子量のポリエーテル変性シリコーンを使用すると、紫外線照射処理の工程で有機分が酸化分解されてシラノール基を生成するため、光触媒層に保湿効果を付与する。配合量としてはコーティング溶液に対して 0.02 質量%以上が好ましく、より好ましくは 0.05～2 質量%である。

【0028】アルコールは、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、

2-ブタノール、sec-ブタノール、*t*-ブタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、グリセリンなどを使用できるが、光触媒コーティング溶液中で安定に存在するものであれば特に限定されない。配合量としては、コーティング溶液に対して 5 質量%以上が好ましく、より好ましくは 10～30 質量%である。

【0029】〔光触媒体の製造方法〕本発明の光触媒体の製造方法は、基材に被覆したシリコーン系樹脂層表面に存在する水酸基および／またはアルコキシ基と、水性光触媒コーティング溶液に含まれる水酸基および／またはペルオキシ基を、基材またはシリコーン系樹脂の耐熱温度以下で反応させることで、シリコーン系樹脂層と光触媒層の界面で化学結合が形成され、光触媒層をシリコーン系樹脂層を介して基材に強固に接着させる。

【0030】シリコーン系樹脂塗料の塗布は、ディップ、ロール、スプレー、スクリーンなどの一般的な方法の何れによってもよいが、基材が異形であったり、大型の場合には、スプレーが好適である。その際に、基板を加熱してもよい。また、シリコーン系樹脂塗料を塗布する前に、基材にプライマーを塗布したり、基材表面を大気圧プラズマ処理、コロナ放電処理や、波長 185 nm 以下の紫外線を照射して、基材とシリコーン系樹脂の接着性を高めてもよい。

【0031】シリコーン系樹脂層の表面に水酸基および／またはアルコキシ基を存在させるためには、該シリコーン系樹脂層を完全に硬化させないようにするのが好ましい。シリコーン系樹脂の硬化を進行させ過ぎると、表面の水酸基および／またはアルコキシ基が架橋反応により消費されて減少し、光触媒層との接着力が低下する場合がある。例えば、シリコーン系樹脂塗料を塗布後、JIS-K5400-1990に規定される半硬化のシリコーン系樹脂の表面には、水酸基および／またはアルコキシ基が存在することはESCAスペクトル図(図3)より確認され、シリコーン系樹脂層と光触媒層との接着力が強力になる。また、シリコーン系樹脂層表面に官能基が不足して接着力を向上させる必要がある場合は、該樹脂層表面を大気圧プラズマ処理、コロナ放電処理、または波長 185 nm 以下の遠紫外線、真空紫外線を照射することにより、シリコーン系樹脂層表面に官能基を導入することもできる。

【0032】水性光触媒コーティング溶液の塗布は、ディップ、ロール、スプレー、スクリーンなどの一般的な方法の何れによってもよいが、基材が異形であったり、大型の場合には、スプレーが好適である。その際に、基板を加熱してもよい。該水性光触媒コーティング溶液の粘度は低いいため、スプレーの空気圧はゲージ圧で 9.81 N/cm² 以上であれば霧化が可能であり、基材を均一被覆することが容易となる。水性光触媒コーティング溶液を塗布した後、シリコーン系樹脂層表面に存在する

水酸基およびアルコキシ基と、水性光触媒コーティング溶液中の水酸基および／またはペルオキシ基とを、基材またはシリコン系樹脂の耐熱温度以下で反応させるが、一般に500℃以下、好ましくは50～300℃であり、反応時間は10分以上あればよいが、これらは特に限定されない。また、処理温度が100～200℃以下の場合は、界面活性剤などに起因する有機分が残留しやすく、該光触媒層に紫外線を照射することが好ましい。

【0033】該光触媒層に紫外線を照射すると、光触媒層中に残留する水酸基、ペルオキシ基が活性化されて縮合反応により光触媒層が緻密化すること、および光触媒で発生する活性酸素、該紫外線エネルギー、波長240nm以下の紫外線で発生するオゾンにより、光触媒層に残留する界面活性剤等の有機分の分解除去が同時に起こるため、屋外使用にも耐えられる緻密で硬く、耐擦傷性に優れた光触媒層が形成される。また、光触媒層とシリコン系樹脂の界面に残留する水酸基、ペルオキシ基、アルコキシ基も活性化されて縮合反応により化学結合が形成されるため、光触媒層の接着も向上する。紫外線の波長は380nm以下でもよいが、好ましくは315nm以下の紫外線を照射することにより短時間で耐擦傷性を発現することができる。このとき、緻密化反応は界面活性剤などの有機物の分解よりも通常遅いため、耐擦傷性をより確実にするためには、養生期間を設けたり、紫外線照射後に熱処理を行ってもよい。

【0034】紫外線の光源は、波長が380nm以下の紫外線を放射するものであればよく、好ましくは強度が大きく放射効率のよい殺菌ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、エキシマランプ、ブラックライトランプなどであるが、これらに特に限定されない。殺菌ランプは254nm、高圧水銀ランプは313nm、放電ガスがXeClのエキシマランプは308nmの紫外線を放射するが、低圧水銀ランプは254nmの他に185nm、放電ガスKrCl、Xe₂、Kr₂、Ar₂のエキシマランプはそれぞれ222nm、172nm、146nm、126nmの波長の紫外線を放射するため、オゾンが発生することができる。このとき、オゾンを必要としないときは、雰囲気を窒素などの不活性ガスで置換するとよい。なお、紫外線は異なる波長の光を含んでいても構わない。

【0035】光触媒層を紫外線照射した後は、該光触媒体をさらに熱処理することが好ましい。熱処理を施すことにより、光触媒層の紫外線照射により界面活性剤などの有機物が分解してポーラスになった部分を修復し、緻密化することができる。熱処理温度は、基材とシリコン系樹脂の耐熱温度以下であることが好ましく、具体的にはアクリル樹脂の場合、50～90℃が好ましく、より好ましくは70～80℃である。熱処理時間は、10～120分が好ましく、より好ましくは20～60分

ある。

【0036】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(水性光触媒コーティング溶液) アナターゼ型酸化チタンゾル (株) 光触媒研究所製: AT-01、3.48質量%) 100gに30質量%の過酸化水素水を10g添加してペルオキシ化した酸化チタンゾル溶液に、アモルファス酸化チタンバインダーであるペルオキシチタン酸溶液 (株) 光触媒研究所製: AT-アモルファス、1.7質量%) を50g混合し、濃度を1質量%に調整した。さらにシリコン界面活性剤 (ビッケミー (株) 製、BYK348) を0.2質量%添加した。

【0037】(実施例1) 低圧水銀ランプ (ウシオ電機 (株) 製) にて紫外線 (254nm: 5mW/cm²、185nm: 2mW/cm²) を10分間照射して有機物のコンタミを除去したアクリル樹脂板に、エマルジョンの有機無機ハイブリッド樹脂塗料 (大日本インキ (株) 製、ジオテック) をスプレー塗布し、50℃で半硬化になるまで乾燥させた。次いで、前記水性光触媒コーティング溶液をスプレー塗布し、乾燥後、80℃で60分間熱処理して硬化させた。さらに、低圧水銀ランプにて紫外線 (254nm: 5mW/cm²、185nm: 2mW/cm²) を10分間照射し、透明な光触媒板を得た。このとき、シリコン系樹脂層の膜厚は5μm、光触媒層の膜厚は0.1μmであった。該光触媒体の特性を下記する方法で、測定、評価した。結果を表1に示す。

【0038】(実施例2) 実施例1において、エマルジョンの有機無機ハイブリッド樹脂塗料の代わりにアルコール溶媒のシリコン樹脂塗料 (大日技研 (株) 製、ランデックスPS) を使用し、さらに該シリコン樹脂表面を低圧水銀ランプにて紫外線 (254nm: 5mW/cm²、185nm: 2mW/cm²) を10分間照射処理した以外は、実施例1と同じ方法にて、透明な光触媒板を得た。このとき、シリコン系樹脂層の膜厚は5μm、光触媒層の膜厚は0.1μmであった。光触媒体の特性を表1に示す。

【0039】(実施例3) 実施例1において、水性光触媒コーティング溶液に含まれるアモルファス酸化チタンのペルオキシチタン酸溶液の代わりに、オルソチタン酸溶液 (日本パーカライジング (株) 製、パルチタン5610L) を使用した以外は、実施例1と同じ方法にて、透明な光触媒板を得た。このとき、シリコン系樹脂層の膜厚は5μm、光触媒層の膜厚は0.1μmであった。光触媒体の特性を表1に示す。

【0040】(実施例4) 実施例1において、水性光触媒コーティング溶液としてペルオキシ基で修飾されたアナターゼ型酸化チタン粒子の分散ゾル (株) TAO

製、DTA100)のみを使用する以外は、実施例1と同じ方法にて、透明な光触媒板を得た。このとき、シリコン系樹脂層の膜厚は5 μ m、光触媒層の膜厚は0.1 μ mであった。光触媒体の特性を表1に示す。

【0041】(実施例5)実施例1において、光触媒層に、低圧水銀ランプの代わりにブラックライトランプ(365nm:10mW/cm²)を120分間照射した以外は、実施例1と同じ方法で透明な光触媒体を得た。このとき、シリコン系樹脂層の膜厚は5 μ m、光触媒層の膜厚は0.1 μ mであった。光触媒体の特性を表1に示す。

【0042】(実施例6)低圧水銀ランプ(ウシオ電機(株)製)にて紫外線(254nm:5mW/cm²、185nm:2mW/cm²)を10分間照射して有機物のコンタミを除去したアクリル樹脂板に、エマルジョンの有機無機ハイブリッド樹脂塗料(大日本インキ(株)製、ジオテック)をスプレー塗布し、50℃で半硬化になるまで乾燥させた。次いで、前記水性光触媒コーティング溶液をスプレー塗布し、乾燥後、ブラックライトランプにて紫外線(365nm:10mW/cm²)を10分間照射して界面活性剤を分解させ、さらに80℃で60分間熱処理して硬化させ、透明な光触媒板を得た。このとき、シリコン系樹脂層の膜厚は5 μ m、光触媒層の膜厚は0.1 μ mであった。光触媒体の特性を表1に示す。

【0043】(比較例1)実施例1において、ペルオキシ化しない酸化チタンゾルを使用した水性光触媒コーティング溶液を用いた以外は、実施例1と同じ方法にて、透明な光触媒板を得た。このとき、シリコン系樹脂層の膜厚は5 μ m、光触媒層の膜厚は0.1 μ mであった。光触媒体の特性を表1に示す。

【0044】(比較例2)実施例1において、光触媒層に低圧水銀ランプを照射しないこと以外は、実施例1と同じ方法にて、透明な光触媒板を得た。このとき、シリコン系樹脂層の膜厚は5 μ m、光触媒層の膜厚は0.1 μ mであった。光触媒体の特性を表1に示す。

【0045】(比較例3)コロナ放電処理したアクリル樹脂板に対し、ペルオキシチタン酸溶液((株)田中転写製、PTA:固形分濃度0.85質量%)にシリコン界面活性剤(信越化学工業(株)製、KF640)を0.2質量%添加したコーティング組成物をスプレー塗布し、アモルファス酸化チタン層を設けた。次いで、アナターゼ型酸化チタンゾルとペルオキシチタン酸溶液を混合した水性光触媒コーティング溶液((株)田中転写製、TPX:固形分濃度0.85質量%)に、シリコン界面活性剤(ビックケミー(株)製、BYK348)を0.2質量%添加して得たコーティング溶液をスプレー塗布し、乾燥後、80℃で、60分間熱処理して硬化させ、光触媒を被覆した透明樹脂板を得た。このとき、アモルファス酸化チタン層の膜厚は0.2 μ m、光触媒

層の膜厚は0.1 μ mであった。光触媒体の特性を表1に示す。

【0046】(比較例4)コロナ放電したアクリル樹脂板に、アルコール溶媒のシリコン樹脂組成物(大日技研(株)製、ランデックスPS)をスプレー塗布し、室温でタックフリーになるまで乾燥させた後、80℃で120分間熱処理して完全硬化させた。次いで、アナターゼ型酸化チタンゾルとペルオキシチタン酸溶液を混合した水性光触媒コーティング溶液((株)田中転写製、TPX:固形分濃度0.85質量%)にシリコン界面活性剤(ビックケミー(株)製、BYK348)を0.2質量%添加して得られたコーティング溶液をスプレー塗布し、乾燥後、80℃で60分間熱処理して硬化させ、光触媒を被覆した透明樹脂板を得た。このとき、シリコン系樹脂層の膜厚は3 μ m、光触媒層の膜厚は0.1 μ mであった。光触媒体の特性を表1に示す。

【0047】[耐沸騰水性]JIS K5400-8.20(一般塗料試験)に準拠した基盤目セロハンテープ試験(基盤目数100)により評価した。すなわち、試験体を沸騰したイオン交換水に2時間浸漬後、外観観察し、さらに基盤目剥離試験を行った。基盤目剥離試験は、カッターで試験体の基盤に達する深さの切り目を、隙間間隔1mm、升目100の基盤目にセロハンテープを貼り付け、該テープを瞬間的に剥した後の試験体に残存する被膜の基盤目数をカウントする方法によった。

【0048】[耐擦傷性I]試験体(100mm×100mm)に、98.1kPa(1kgf/cm²)の加重を掛けて、スポンジタワシの裏面で縦、横それぞれ50回擦ったあとの外観を目視観察して判定した。判定基準は、傷がない場合を○、傷が5個以下の場合を△、傷が5個超えの場合を×とした。

【0049】[耐擦傷性II]JIS K6902(熱硬化性樹脂化粧板試験法)に準拠した耐摩耗性試験により評価した。すなわち、試験体(100mm×100mm)を試料台に設置し、該試験体上を摩耗輪CS17、加重2.45N、回転速度60rpmにて、100回回転させ、試験前後のヘーズ値を測定した。判定は、ヘーズ値が0~5%のとき○、5~10%が△、10%超えを×とした。

【0050】[促進耐候性]デューパネルウェザーメーター(スガ試験機(株)製、DPWL-5R)を使用して、紫外線蛍光管による照射(60℃、2時間、照度30W/m²)と結露(50℃、2時間、暗所)のサイクルを1000時間まで実施した。上記サイクル試験の実施前と実施後に、透明樹脂板の接触角、全光線透過率、ヘーズ値(曇り)を下記の方法で測定した。

【0051】[接触角]試験体に、ブラックライトブルー蛍光管を用いて、0.5mW/cm²の紫外線を24時間照射した後、マイクロシリンジを使用してイオン交換水を20 μ リットル滴下し、試験体上の水滴を画像処

理式接触角計（協和界面科学（株）製、CA-X）を用いて、接触角を3点法にて測定した。

【0052】[全透過率・曇価（ヘーズ値）] 全光線透過率、ヘーズ値は、JIS K7105に準拠して、濁度計（日本電色（株）製、NDH2000）を使用して測定した。ヘーズ値は下記式により定義され、ヘーズ値*

表1 樹脂板

*が大きいほど、透明性基材の曇り度が大きく、劣化が進行していることを示す。

ヘーズ値(%) = 拡散透過率 / 全光線透過率 × 100

【0053】

【表1】

試験体	耐沸騰水性		耐擦傷性 I	耐擦傷性 II	デューパネル促進耐候性試験					
	外観	曇盤目 試験			全光線透過率 (%)		ヘーズ値 (%)		接触角 θ (°)	
					初期	1000 h	初期	1000 h	初期	1000 h
実施例 1	異常なし	100/100	○	○	86.3	84.9	0.5	1.1	5.4	5.5
実施例 2	異常なし	100/100	○	○	86.1	85.6	0.7	0.8	4.8	4.9
実施例 3	異常なし	100/100	○	○	87.6	87.1	0.9	1.2	4.9	7.7
実施例 4	異常なし	100/100	○	△	83.7	83.2	0.7	1.0	5.6	6.2
実施例 5	異常なし	100/100	○	△	85.7	85.2	0.6	1.0	4.6	4.8
実施例 6	異常なし	100/100	○	○	85.0	84.2	0.7	0.9	4.8	4.8
比較例 1	異常なし	100/100	○	×	86.3	86.1	0.8	1.1	5.1	6.2
比較例 2	異常なし	80/100	△	×	86.1	86.3	0.8	1.9	46.3	10.6
比較例 3	白濁	80/100	×	×	89.1	83.3	2.1	18.8	19.0	20.6
比較例 4	剥離	30/100	×	×	84.3	78.2	2.8	48.0	13.3	50.7

【0054】

【発明の効果】本発明は、水性光触媒コーティング溶液を使用して、光触媒層を基材に強固に接着させ、耐擦傷性、耐候性に優れた光触媒体の製造方法である。得られた光触媒体は、道路製品、屋根・側壁材の景観材、外壁材などに使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光触媒体の一態様を示す断面図である。

【図2】 本発明の光触媒体の他の態様を示す断面図で

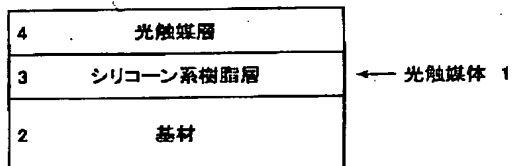
ある。

【図3】 本発明の光触媒体の半硬化時のシリコン系樹脂表面のアルコキシ基のESCAスペクトル図である。

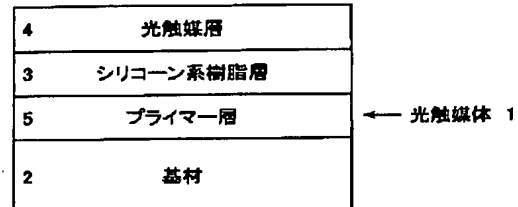
【符号の説明】

- 1 光触媒体
- 2 基材
- 3 シリコン系樹脂層
- 4 光触媒層
- 5 プライマー層

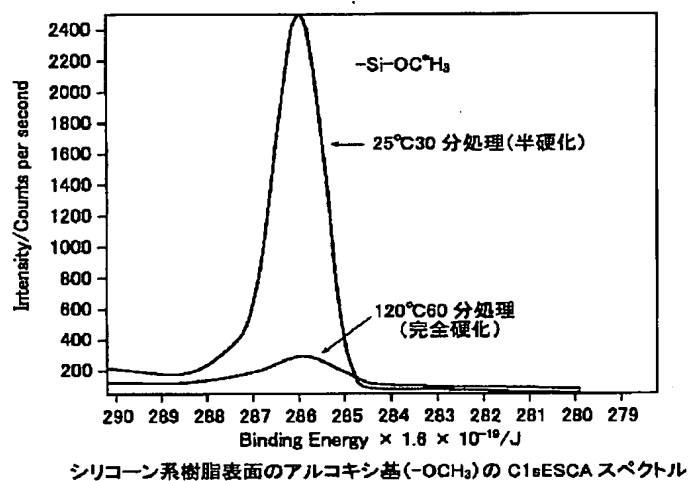
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C09D 5/00

183/04

185/00

識別記号

F I

C09D 5/00

183/04

185/00

テームコード (参考)

Z

(72) 発明者 永石 博

千葉県習志野市東習志野 2 丁目 18 番 13 号

川鉄建材株式会社内

F ターム (参考) 4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B

BA22C BA48A BB20C BE32C

DA05 EC22Y ED10 FA03

FB23 FB29 FC05

4J038 DL031 DM021 GA02 GA03

HA166 HA216 KA08 MA10

NA03 NA11 PA07 PC02 PC03

PC08